

Original document

STABLE PRODUCTION METHOD FOR AROMATIC POLYCARBONATE

Publication number: JP2003034722

Publication date: 2003-02-07

Inventor: HACHIYA HIROSHI; KOMIYA KYOSUKE; AMINAKA MUNEAKI

Applicant: ASAHI CHEMICAL CORP

Classification:

- international: **C08G64/30; C08G64/00**; (IPC1-7): C08G64/30

- european:

Application number: JP20010222775 20010724

Priority number(s): JP20010222775 20010724

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of **JP2003034722**

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce a loss in production due to variation in a terminal group ratio of an aromatic polycarbonate or an unstable operation, which occurs at the replacement of filters in a step of producing the aromatic polycarbonate by a melt-polycondensation method. SOLUTION: After replacing a filter, the filter is washed with a solution containing a basic compound in a concentration of from 1 to 10,000 ppb and an aromatic hydroxy compound, before passing the solution again.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-34722

(P2003-34722A)

(43) 公開日 平成15年2月7日 (2003. 2. 7)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

データ* (参考)

C 0 8 G 64/30

C 0 8 G 64/30

4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-222775 (P2001-222775)

(22) 出願日 平成13年7月24日 (2001. 7. 24)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 八谷 広志

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成株式会社内

(72) 発明者 小宮 強介

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成株式会社内

(72) 発明者 網中 宗明

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリカーボネートの安定製造方法

(57) 【要約】

【課題】 溶融重縮合法により芳香族ポリカーボネートを製造工程でのフィルター交換時に発生する、芳香族ポリカーボネートの末端基比率変動や不安定運転による製品ロスを低減する。

【解決手段】 フィルターを交換した後、再通液する前に、該フィルターを塩基性化合物1～10000ppbを含有し、かつ芳香族ヒドロキシ化合物を含有する液で洗浄する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数の反応器の少なくとも一部が直列に連結され、かつ最終反応器よりも前に少なくとも1つのフィルターを有する設備を用いて、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを反応させて芳香族ポリカーボネートを連続的に製造する方法において、該フィルターを交換した後、再通液する前に、塩基性化合物1～10000ppbを含有し、かつ芳香族ヒドロキシ化合物を含有する液で洗浄することを特徴とする芳香族ポリカーボネートの安定製造方法。

【請求項2】 フィルターの材質が、鉄含量20%以上の材質であることを特徴とする請求項1記載の芳香族ポリカーボネートの安定製造方法。

【請求項3】 フィルターの材質が、ステンレス鋼であることを特徴とする請求項1、2記載の芳香族ポリカーボネートの安定製造方法。

【請求項4】 塩基性化合物がアルカリ金属化合物であることを特徴とする請求項1～3記載の芳香族ポリカーボネートの安定製造方法。

【請求項5】 芳香族ヒドロキシ化合物がフェノールであることを特徴とする請求項1～4記載の芳香族ポリカーボネートの安定製造方法。

【請求項6】 フィルターが、芳香族ポリカーボネートの数平均分子量2000以下の製造工程にあるフィルターであることを特徴とする請求項1～5記載の芳香族ポリカーボネートの安定製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フィルター交換時の製造ロスが少ない芳香族ポリカーボネートの製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、芳香族ポリカーボネートは、耐熱性、耐衝撃性、透明性などに優れたエンジニアリングプラスチックとして、多くの分野において幅広く用いられている。特に最近では、光ディスクの基板材料としての用途を急速に拡大しつつある。この芳香族ポリカーボネートの製造方法については、従来種々の重合法の研究が行われている。その中で、有機溶媒の存在下、芳香族ジヒドロキシ化合物、例えば2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、ビスフェノールAという。)のアルカリ水溶液とホスゲンとを反応させる界面重縮合法は公知である。この方法で用いる有機溶媒はハロゲン系有機溶媒であり、例えば塩化メチレン、クロロベンゼンなどが用いられるが、特に塩化メチレンが主に用いられる。

【0003】しかしながら、この方法では得られるポリマーから該有機溶媒を完全に除去することが難しく、残留する有機溶媒由来のハロゲンによる金型腐食や着色などが起こり、後の用途に好ましくない影響を与える。特

に光ディスクの基板として芳香族ポリカーボネートを用いる場合には、残留するハロゲンは記録膜を腐食しエラーの原因になるという点で致命的な問題となる。その為、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとから、芳香族ポリカーボネートを製造する方法が研究されている。例えば、ビスフェノールAとジフェニルカーボネートを溶融状態でエステル交換し、副生するフェノールを抜き出しながら重合する溶融重縮合法が公知である。しかしながら、溶融重縮合法は、界面重縮合法と異なり、溶媒を使用しないなどの利点がある一方、溶融ポリマーの粘度が高いため、重合後のポリマーから異物、特に光学的な微小異物を除去することが困難であるという問題があった。この様な光学的な微小異物は、光学用途、特に光ディスク等に使用する際、エラーの原因となるため好ましくない。その為、粘度の低い原材料中や重合初期に異物を除去する方法が提案されている。

【0004】例えば、特開平6-234845号公報には、最終反応器より前にフィルターを設けることを提案している。しかしながら、該公報には、フィルターの材質が全く記載されていない。本願発明者等は、フィルター材質としてステンレススチールを用いたの影響を詳細に検討したが、特に連続製造途中にフィルター交換をした場合に、得られる芳香族ポリカーボネートの末端基比率が大きく変動して、運転そのものが不安定になったり、一定品質の芳香族ポリカーボネートが得られないという問題点が明らかになってきた。また、特開2000-80159号公報には、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの溶融混合物の微小異物を除去するため、フッ素系樹脂製のフィルターを用いる方法が提案されている。しかしながら、フッ素樹脂系フィルターを用いた場合には、溶融混合物の温度を170℃以上に挙げられないという問題や、ステンレス鋼製フィルターを同様に、連続運転中のフィルター交換直後に得られる芳香族ポリカーボネートの末端基比率が大きく変動して、運転そのものが不安定になったり、一定品質の芳香族ポリカーボネートが得られないという問題点が明らかになってきた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、溶融重縮合法により芳香族ポリカーボネートを製造するに際し、最終重合器よりも前にあるフィルターを交換しても、芳香族ポリカーボネートの末端基比率変動による不安定運転や製品ロスのない芳香族ポリカーボネートの安定製造方法を提供する事を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を進めた結果、交換されたフィルターを使用する前に、塩基性化合物を特定量含有する芳香族ヒドロキシ化合物を含有する液で洗浄することによって目的を達成できるという驚くべき事実を見出

し、本発明を完成するに至った。フェノールのような芳香族ヒドロキシ化合物と塩基性化合物を含有する液が、フィルターを洗浄する効果に優れ、洗浄直後の製造開始時に芳香族ポリカーボネートの末端基比率の変動を押さえ、安定的に芳香族ポリカーボネートを製造できる事実は従来まったく予期できなかったことである。中でも、塩基性化合物がポリカーボネートの末端比率を安定化させる機構については不明であるが、フィルター表面に芳香族ポリカーボネートの重縮合反応に影響を及ぼす何らかの活性点存在し、該活性点を封止しているのではないかと推定している。いずれにしろ全く予期できない効果であった。

【0007】すなわち本発明は、(1)複数の反応器の少なくとも一部が直列に連結され、かつ最終反応器よりも前に少なくとも1つのフィルターを有する設備を用いて、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを反応させて芳香族ポリカーボネートを連続的に製造する方法において、該フィルターを交換した後、再通液する前に、塩基性化合物1～10000ppbを含有し、かつ芳香族ヒドロキシ化合物を含有する液で洗浄することを特徴とする芳香族ポリカーボネートの安定製造方法、(2)フィルターの材質が、鉄含量20%以上の材質であることを特徴とする上記(1)記載の芳香族ポリカーボネートの安定製造方法。(3)フィルターの材質が、ステンレス鋼であることを特徴とする上記

(1)、(2)記載の芳香族ポリカーボネートの安定製造方法、(4)塩基性化合物がアルカリ金属化合物であることを特徴とする上記(1)～(3)記載の芳香族ポリカーボネートの安定製造方法、(5)芳香族ヒドロキシ化合物がフェノールであることを特徴とする上記

(1)～(4)記載の芳香族ポリカーボネートの安定製造方法。(6)フィルターが、芳香族ポリカーボネートの数平均分子量2000以下の製造工程設置されたフィルターであることを特徴とする上記(1)～(5)記載の芳香族ポリカーボネートの安定製造方法を提供するものである。

【0008】以下に本発明について詳細に説明する。本発明において、芳香族ジヒドロキシ化合物とは、 $\text{HO}-\text{Ar}-\text{OH}$ で示される化合物である(式中、Arは2価の芳香族基を表す。)。芳香族基Arは、好ましくは例えば、 $-\text{Ar}^1-\text{Y}-\text{Ar}^2-$ で示される2価の芳香族基である(式中、 Ar^1 及び Ar^2 は、各々独立にそれぞれ炭素数5～70を有する2価の炭素環式又は複

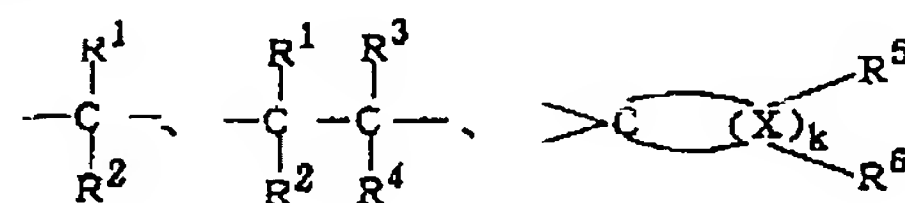
素環式芳香族基を表し、Yは炭素数1～30を有する2価のアルカン基を表す。)

【0009】2価の芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 において、1つ以上の水素原子が、反応に悪影響を及ぼさない他の置換基、例えば、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであっても良い。複素環式芳香族基の好ましい具体例としては、1ないし複数の環形成窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を有する芳香族基を挙げる事ができる。

【0010】2価の芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 は、例えば、置換又は非置換のフェニレン、置換又は非置換のビフェニレン、置換または非置換のピリジレンなどの基を表す。ここでの置換基は前述のとおりである。2価のアルカン基Yは、例えば、下記化1で示される有機基である。

【0011】

【化1】

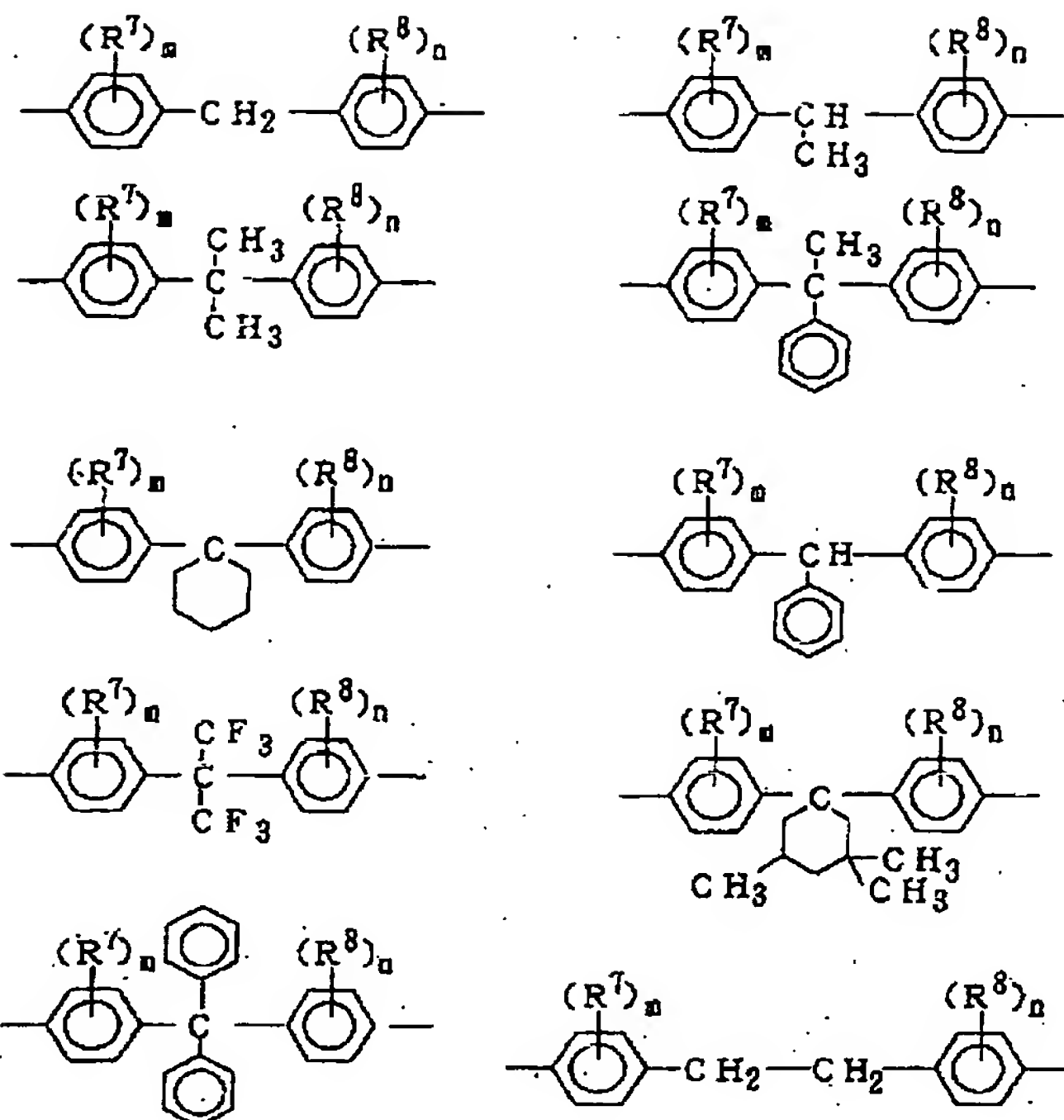


【0012】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、各々独立に水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、環構成炭素数5～10のシクロアルキル基、環構成炭素数5～10の炭素環式芳香族基、炭素数6～10の炭素環式アラルキル基を表す。kは3～11の整数を表し、 R^5 および R^6 は、各Xについて個々に選択され、お互いに独立に、水素または炭素数1～6のアルキル基を表し、Xは炭素を表す。また、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 において、一つ以上の水素原子が反応に悪影響を及ぼさない範囲で他の置換基、例えばハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基等によって置換されたものであっても良い。)

このような2価の芳香族基Arとしては、例えば、下記化2で示されるものが挙げられる。

【0013】

【化2】



【0014】(式中、 R^7 、 R^8 は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、環構成炭素数5～10のシクロアルキル基またはフェニル基であって、 m および n は1～4の整数で、 m が2～4の場合には各 R^7 はそれぞれ同一でも異なるものであってもよいし、 n が2～4の場合には各 R^8 はそれぞれ同一でも異なるものであってもよい。)

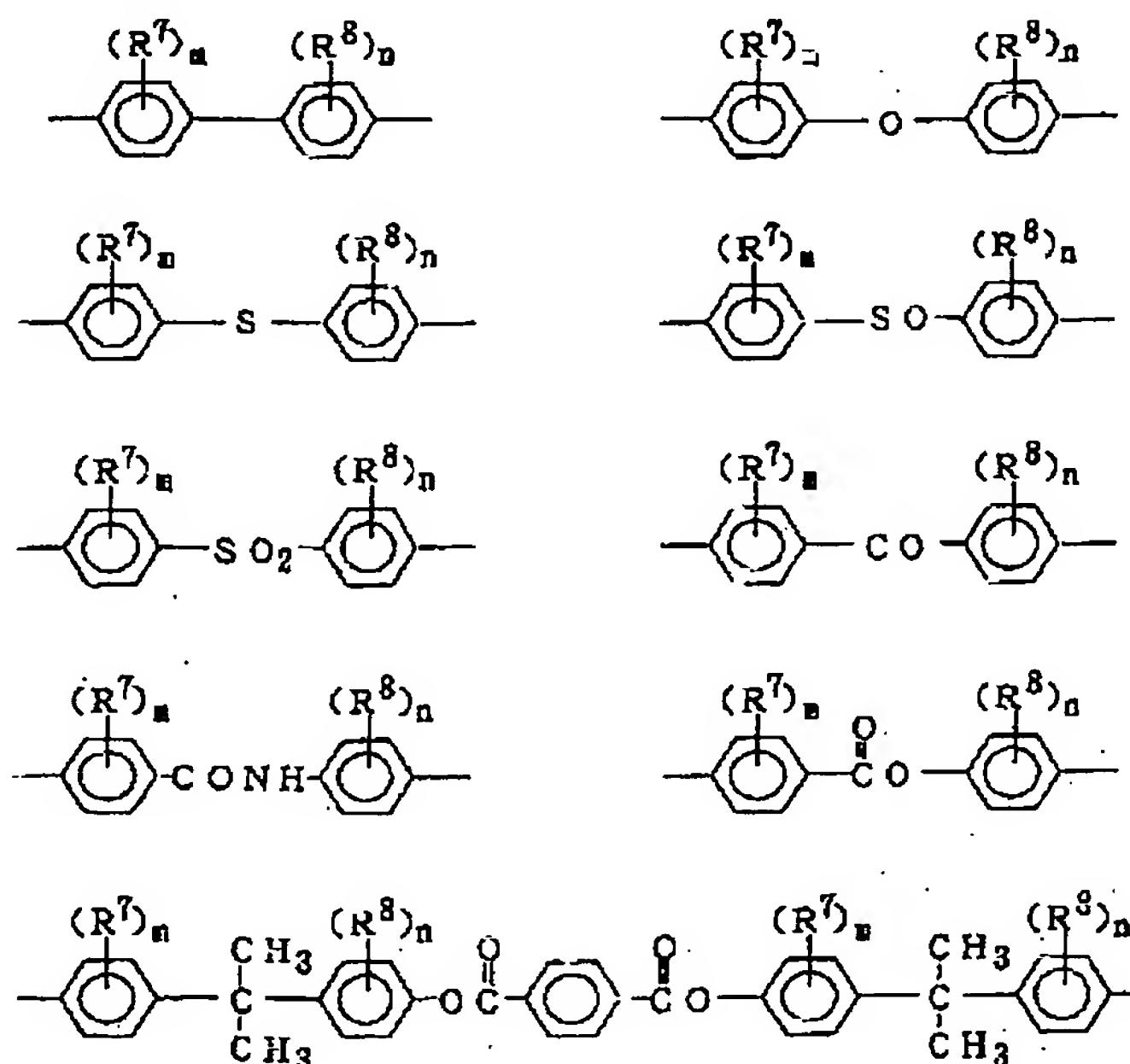
さらに、2価の芳香族基 Ar は、 $-Ar^1-Z-Ar^2-$ で示されるものであっても良い。

【0015】(式中、 Ar^1 、 Ar^2 は前述の通りで、 Z は単結合又は $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CON(R^1)-$ などの2価の基を表す。ただし、 R^1 は前述のとおりである。)

このような2価の芳香族基 Ar としては、例えば、下記化3で示されるものが挙げられる。

【0016】

【化3】



【0017】(式中、 R^7 、 R^8 、 m および n は、前述のとおりである。)

さらに、2価の芳香族基 Ar の具体例としては、置換または非置換のフェニレン、置換または非置換のナフチレ

ン、置換または非置換のピリジレン等が挙げられる。本発明で用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物は、単一種類でも2種類以上でもかまわない。芳香族ジヒドロキシ化合物の代表的な例としてはビスフェノールAが挙げられる。本発明で用いられるジアリールカーボネートは、下記化4で表される。

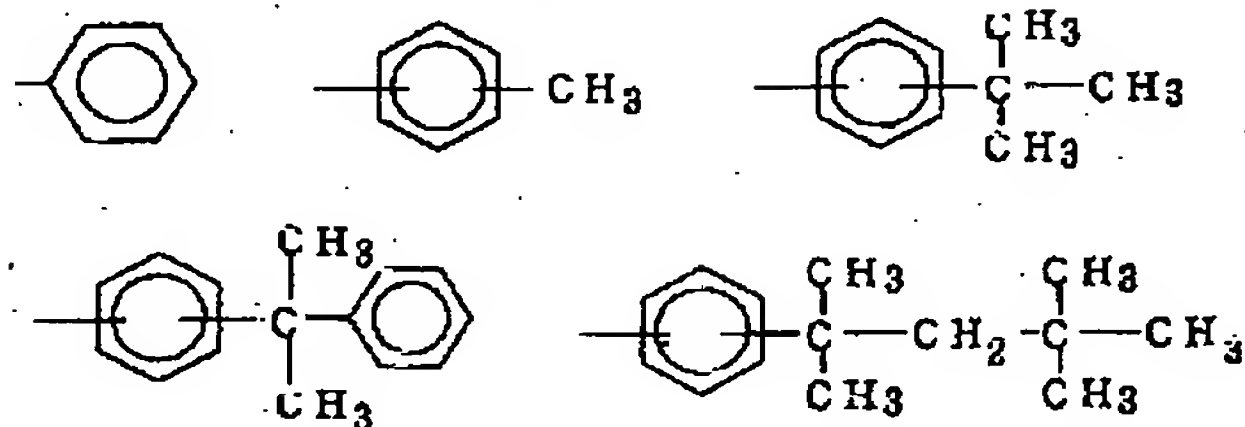
【0018】

【化4】



【0019】(式中、 Ar^3 、 Ar^4 はそれぞれ1価の芳香族基を表す。)

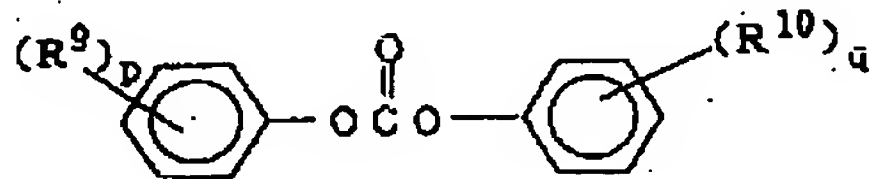
Ar^3 及び Ar^4 は、1価の炭素環式又は複素環式芳



【0022】ジアリールカーボネートの代表的な例としては、下記化6で示される置換または非置換のジフェニルカーボネート類を挙げる事ができる。

【0023】

【化6】



【0024】(式中、 R^9 及び R^{10} は、各々独立に水素原子、炭素数1~10を有するアルキル基、炭素数1~10を有するアルコキシ基、環構成炭素数5~10のシクロアルキル基又はフェニル基を示し、 p 及び q は1~5の整数で、 p が2以上の場合には、各 R^9 はそれぞれ異なるものであっても良いし、 q が2以上の場合には、各 R^{10} は、それぞれ異なるものであっても良い。)

このジフェニルカーボネート類の中でも、非置換のジフェニルカーボネートや、ジトリルカーボネート、ジ-tert-ブチルフェニルカーボネートのような低級アルキル置換ジフェニルカーボネートなどの対称型ジアリールカーボネートが好ましいが、特にもっとも簡単な構造のジアリールカーボネートである非置換のジフェニルカーボネートが好適である。

【0025】これらのジアリールカーボネート類は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネー

芳香族基を表すが、この Ar^3 、 Ar^4 において、1つ以上の水素原子が、反応に悪影響を及ぼさない他の置換基、例えば、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであっても良い。 Ar^3 と Ar^4 は同じものであっても良いし、異なるものであっても良い。

【0020】1価の芳香族基 Ar^3 及び Ar^4 の代表例としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ピリジル基を挙げる事ができる。これらは、上述の1種以上の置換基で置換されたものでも良い。好ましい Ar^3 及び Ar^4 としては、それぞれ例えば、下記化5などが挙げられる。

【0021】

【化5】

トとの使用割合(仕込比率)は、用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートの種類や、重合温度その他の重合条件によって異なるが、ジアリールカーボネートは芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、通常0.9~2.5モル、好ましくは0.95~2.0モル、より好ましくは0.98~1.5モルの割合で用いられる。

【0026】本発明において、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを熔融重縮合反応させて芳香族ポリカーボネートを製造することができる。本発明の方法で得られる芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は、通常5000~100000の範囲であり、好ましくは5000~30000の範囲である。熔融重縮合を実施する温度は、通常50~350℃、好ましくは150~290℃の温度の範囲で選ばれる。反応の進行に伴って、芳香族モノヒドロキシ化合物が生成してくるが、これを反応系外へ除去する事によって反応速度が高められる。従って、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素や低級炭化水素ガスなど反応に悪影響を及ぼさない不活性なガスを導入して、生成してくる該芳香族モノヒドロキシ化合物をこれらのガスに同伴させて除去する方法や、減圧下に反応を行う方法などが好ましく用いられる。好ましい反応圧力は、分子量によっても異なり、重合初期には10mmHg~常圧の範囲が好ましく、重合後期には、20mmHg以下、特に10mmHg以下が好ましく、2mmHg以下とすることが更に好ましい。

【0027】また本発明において、熔融重縮合反応は触媒を加えずに実施する事ができるが、重合速度を高めるため、好ましくは触媒の存在下で行われる。重合触媒としては、この分野で用いられているものであれば特に制限はないが、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物類；水素化アルミニウムリチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素テトラメチルアンモニウムなどのホウ素やアルミニウムの水素化物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第四級アンモニウム塩類；水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カルシウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水素化合物類；リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カルシウムメトキシドなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属のアルコキシド類；リチウムフェノキシド、ナトリウムフェノキシド、マグネシウムフェノキシド、 $\text{LiO}-\text{Ar}-\text{OLi}$ 、 $\text{NaO}-\text{Ar}-\text{ONa}$ (Arはアリール基)などのアルカリ金属またはアルカリ土類金属のアリーロキシド類；酢酸リチウム、酢酸カルシウム、安息香酸ナトリウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の有機酸塩類；酸化亜鉛、酢酸亜鉛、亜鉛フェノキシドなどの亜鉛化合物類；酸化ホウ素、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリフェニル、 $(\text{R}^1 \text{R}^2 \text{R}^3 \text{R}^4)\text{NB}(\text{R}^1 \text{R}^2 \text{R}^3 \text{R}^4)$ で表されるアンモニウムボレート類、 $(\text{R}^1 \text{R}^2 \text{R}^3 \text{R}^4)\text{PB}(\text{R}^1 \text{R}^2 \text{R}^3 \text{R}^4)$ で表されるホスホニウムボレート類 (R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は前記化1の説明通りである。)などのホウ素の化合物類；酸化ケイ素、ケイ酸ナトリウム、テトラアルキルケイ素、テトラアリールケイ素、ジフェニル-エチル-エトキシケイ素などのケイ素の化合物類；酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムエトキシド、ゲルマニウムフェノキシドなどのゲルマニウムの化合物類；酸化スズ、ジアルキルスズオキシド、ジアルキルスズカルボキシレート、酢酸スズ、エチルスズトリブトキシドなどのアルコキシ基またはアリーロキシ基と結合したスズ化合物、有機スズ化合物などのスズの化合物類；酸化鉛、酢酸鉛、炭酸鉛、塩基性炭酸塩、鉛及び有機鉛のアルコキシドまたはアリーロキシドなどの鉛の化合物；第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、第四級アルソニウム塩などのオニウム化合物類；酸化アンチモン、酢酸アンチモンなどのアンチモンの化合物類；酢酸マンガン、炭酸マンガン、ホウ酸マンガンなどのマンガンの化合物類；酸化チタン、チタンのアルコキシドまたはアリーロキシドなどのチタンの化合物類；酢酸ジルコニウム、酸化ジルコニウム、ジルコニウムのアルコキシド又はアリーロキシド、ジルコニウムアセチルアセトンなどのジルコニウム化合物類などの触媒を挙げる事ができる。

【0028】触媒を用いる場合、これらの触媒は1種だ

けで用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。また、これらの触媒の使用量は、原料の芳香族ジヒドロキシ化合物100重量部に対して、通常 10^{-8} ～1重量部、好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-1} 重量部の範囲で選ばれる。本発明による芳香族ポリカーボネートの製造は、複数の反応器の少なくとも一部が直列に連結され、かつ最終反応器よりも前に少なくとも1つのフィルターを有する設備を用いて連続的に行われる。

【0029】本発明に用いられる反応器としては、芳香族ポリカーボネートが製造できる反応器であればよく、特に限定はされない。例えば、攪拌槽型反応器、薄膜反応器、遠心式薄膜蒸発反応器、表面更新型二軸混練反応器、二軸横型攪拌反応器、濡れ壁式反応器、自由落下させながら重合する多孔板型反応器、ワイヤーに沿わせて落下させながら重合するワイヤー付き多孔板型反応器等を用い、これらを単独もしくは組み合わせた反応器が用いられる。本発明において、これら反応器の材質は特に限定されず、芳香族ポリカーボネートの製造に一般に用いられるものであればよい。そのうちでも、少なくとも接液部の材質が鉄含量20%以上の材質が好ましいが、中でも、ステンレス鋼が加工性に優れることから好ましい。

【0030】ステンレス鋼はステンレス鋼便覧13～21頁(日刊工業新聞社発行、第5版)に定義、分類されるような通常クロムを10～30重量%含む、マルテンサイト系、フェライト系、オーステナイト系、フェライト・オーステナイト系等のステンレス鋼があげられる。具体例としては、SUS201、SUS202、SUS304、SUS304L、SUS316、SUS316L、SUS347、SUS405、SUS430、SUS403、SUS410、SUS431、SUS440C、SUS630等があげられるが、これに限定されるものではない。好ましい具体例としてはSUS304、SUS304L、SUS316、SUS316L等があげられる。また、ステンレスの表面は、不動態処理や酸洗やバフ仕上げによって処理されたものでもかまわない。

【0031】本発明の製造方法は、複数の反応器を組み合わせた製造方法であるが、全反応器が直列に接続されていてもよいし、一部が並列に接続されていてもよい。一部を並列に接続する例としては、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの初期エステル交換反応を並列に接続された反応器を用いてバッチ式で切り替えて行う方法などがある。最終反応器より前に設置されるフィルターは、各反応器の前に全て設置してもよいし、一部の反応器にのみ設置してもよい。本発明においては、芳香族ポリカーボネートの数平均分子量が2000以下の製造工程に設置するのが好ましく、特に芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを熔融混合した後の工程に設置することが好ましい。連

続製造工程中に設置されるフィルターは、該フィルターが目詰まりした場合のために、一般に複数個が並列に接続される。この場合、1つのフィルターが目詰まりした場合、他のフィルターへの切り替えが容易であるため連続製造運転を停止する必要がない。目詰まり頻度が低い場合には、単独で設置してもよい。その場合、定期点検等で運転が停止した際にフィルターの交換が実施される。

【0032】本発明においては、これらのフィルターを交換した後に塩基性化合物1～10000ppbを含有し、且つ芳香族ヒドロキシ化合物を含有する特定の液で洗浄することが必須である。用いられるフィルターの種類としては、フィルター内の開孔部に粒子などの固形分を接触付着して捕集するデプスタイプ、フィルター表面でのふるい分けにより固形分を捕集するスクリーンタイプ等がある。スクリーンタイプは金網やフッ素系樹脂メンブレンフィルター等に代表されるが、捕集面が表面しかないので寿命が短い欠点がある。本発明においては焼結フィルターやリーフフィルター、キャンドルフィルター等のデプスタイプが好ましく用いられる。フィルターの材質としては、鉄含量20%以上の材質、フッ素系樹脂等が使用できるが、本発明においてはステンレス鋼が好ましく用いられる。

【0033】フィルターの濾過精度（孔径）は、一般に20 μ m以下が使用されるが、好ましくは10 μ m以下、さらに好ましくは5 μ m以下である。特に、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを熔融混合した後の工程に設置するフィルターは、粘度が低いことから濾過精度の高いものが使用できる。一般に5 μ m以下、好ましくは1 μ m以下、さらに好ましくは0.5 μ m以下、特に好ましくは0.2 μ m以下が使用される。また、濾過精度の異なるフィルターを直列に設置し寿命を延ばすこともできる。

【0034】次に、本発明でフィルターを洗浄する塩基性化合物及び芳香族ヒドロキシ化合物を含有する液について説明する。本発明の芳香族ヒドロキシ化合物とは、 Ar^4-OH （式中、 Ar^4 は、前記 Ar^2 、 Ar^3 と同じである）で示される。好ましい Ar^4 の具体例としては、前記化5等が挙げられる。特に最も簡単な構造であるフェノールが好適である。芳香族モノヒドロキシ化合物を含有する液とは、芳香族モノヒドロキシ化合物を重量で10ppm～100%、好ましくは100ppm～100%、更に好ましくは1000ppm～100%含有する液である。芳香族ヒドロキシ化合物の含有量が少ないと、フィルターを洗浄するのに要する時間が長くなる。

【0035】本発明で使用する塩基性化合物は、芳香族ヒドロキシ化合物を含む液中で塩基性を示すものであればよく、特に限定はされない。一般に塩基性化合物は、芳香族ポリカーボネートと共に加熱されると、芳香

族ポリカーボネートを着色させたり転移反応を促進したりするため、本発明においては、前述の重合触媒の中で塩基性を示す化合物が好ましく用いられる。これらの中で、アルカリ金属化合物が好ましく、特に、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムが好ましい。また、洗浄液中の該塩基性化合物の濃度は、1～10000ppbの範囲にあり、好ましくは10～5000ppbの範囲、特に好ましくは20～1000ppbの範囲にある。上記範囲以外では、洗浄後の芳香族ポリカーボネート製造時に得られるポリカーボネートの末端比率が変動して製品ロスが増大するので好ましくない。

【0036】本発明で用いられる芳香族ヒドロキシ化合物を含有する液において、芳香族ヒドロキシ化合物及び塩基性化合物以外の成分については特に制限はないが、洗浄処理する条件下で芳香族ヒドロキシ化合物と均一に混合される成分が好ましい。具体例としては、前述した芳香族ジヒドロキシ化合物類やジアリールカーボネート類、およびその混合物などが挙げられる。また、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを熔融下で縮合させたオリゴマーやポリマーは、通常、芳香族ヒドロキシ化合物を含有しており、本発明を実施する上で好適な具体例である。

【0037】本発明において、塩基性化合物と芳香族ヒドロキシ化合物を含む液でフィルターを洗浄処理する温度に特に制限はないが、通常20～300℃、好ましくは100～250℃の範囲である。また、洗浄処理に要する時間も特に制限はなく、洗浄する液、洗浄温度などによっても異なるが、通常数分～数100時間、好ましくは1～100時間の範囲である。洗浄処理する圧力は、減圧、常圧、加圧のいずれでも可能である。本発明の洗浄処理は、バッチ方式、連続方式のいずれでも実施できる。バッチ方式の場合、1回または2回以上の処理が実施される。

【0038】本発明において、洗浄処理が終了した後、必要に応じて洗浄終了液をフィルターから除去した後洗浄工程が実施される。後洗浄工程で使用する洗浄液に特に制限はないが、好ましい例としては、芳香族ジヒドロキシ化合物、ジアリールカーボネートまたはその混合物などの反応原料；芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを熔融下で縮合させたオリゴマーやポリマーなどが挙げられる。

【0039】芳香族ポリカーボネートを熔融重縮合で製造するに当たり、酸素との接触によって得られる芳香族ポリカーボネートが着色することは当業者に公知のことであるが、本発明においても、洗浄処理および熔融重縮合の際にできるだけ酸素との接触をたつことが好ましい。

したがって、本発明の洗浄処理をするに先立って、酸素を除去するためにフィルター内を十分にイナーートガスで置換するのは、着色のない芳香族ポリカーボネートを短時間の洗浄処理で得る上で有効な方法である。また、

塩基性化合物と芳香族ヒドロキシ化合物を含有する液を減圧で脱気して、液中の酸素濃度を低くすることも好ましい方法である。また、洗浄処理を実施した後、熔融重合を実施するまでの間、リアクター内に酸素を接触させないことも着色のないポリカーボネートを得る上で有効である。

【0040】

【発明の実施の形態】以下に、実施例を挙げて説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、得られた芳香族ポリカーボネートの分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定した数平均分子量である。洗浄液中のフェノール濃度は、液クロマトグラフィーで測定した。得られた芳香族ポリカーボネートの末端基比率は¹H-NMRを用いて測定した。

【0041】

【実施例1】図1に示すようなプロセスで、芳香族ポリカーボネートを製造した。原料溶解混合槽3a、3bはバッチ的に交互に運転し、貯槽10以降は連続的に運転した。原料溶解混合槽3a、3b及び攪拌槽型重合器17、26は、いずれも攪拌翼を備えており、接液部の材質はSUS316Lである。貯槽10の接液部の材質もSUS316Lである。フィルター52は絶対濾過精度が0.3 μ mのSUS316製フィルター（富士フィルター製ラインフィルター60mm ϕ ×260mm、濾過面積0.12m²）を並列に2基設置してある。横型二軸攪拌型重合器35は、L/D=6で回転直径140mmの二軸の攪拌羽根を有しており、接液部の材質はSUS316である。ワイヤ付多孔板型重合器42は、孔径5mmの孔を50個有する多孔板43を備えており、接液部の材質はSUS316Lである。孔の中心から鉛直に1mm径のSUS316L製ワイヤ44を重合器下部の液溜まで垂らしてあり、落下する高さは8mである。各熔融混合槽及び重合器間をつなぐ移送配管7、13、15、24、33、40、50の接液部の材質はいずれもSUS316Lである。

【0042】原料溶解混合槽3a、3bは、反応温度180℃、反応圧力常圧、シール窒素（酸素濃度0.5ppm）ガス流量1リットル/hrの条件である。原料溶解混合槽3aに、50mmHgで真空窒素置換を5回したビスフェノールA粉体とジフェニルカーボネート粉体（対ビスフェノールAモル比1.10）を80Kgと、水酸化ナトリウム7mgを仕込み5時間熔融混合し、熔融混合物を全量、移送配管7aから移送貯槽10に移送した。熔融混合物は数平均分子量が360の熔融ポリマーであった。同様に原料溶解混合槽3bで原料を溶解混合し、貯槽10の熔融ポリマーがなくなる前に貯槽10に移送した。原料溶解混合槽3a、3bは交互に溶解混合及び移送を繰り返した。貯槽10は、常圧、180℃に保たれている。貯槽10に移送された熔融ポリマー

は、10kg/hrで、180℃に保たれているフィルターを経由して連続的に攪拌槽型第1重合器17に供給した。

【0043】攪拌槽型第1重合器17は、反応温度235℃、反応圧力100mmHgの条件であり、熔融ポリマーの液容量が20リットルに達したら、液容量20リットルを一定に保つように攪拌槽型第2重合器26に数平均分子量850の熔融ポリマーを連続に供給した。攪拌槽型第2重合器26は、反応温度251℃、反応圧力6mmHgの条件であり、熔融ポリマーの液容量が20リットルに達したら、液容量20リットルを一定に保つように横型二軸攪拌型重合器35に数平均分子量2400の熔融ポリマーを連続に供給した。横型二軸攪拌型重合器35では、反応温度263℃、反応圧力1.0mmHgの条件であり、熔融ポリマーの液容量が10リットルに達したら、液容量10リットルを一定に保つようにワイヤ付多孔板型重合器42に数平均分子量4500の熔融ポリマーを供給した。ワイヤ付多孔板型重合器42では、反応温度261℃、反応圧力0.6mmHgの条件であり、重合器下部の熔融ポリマーの液容量が20リットルに達したら、液容量20リットルを保つように、移送配管50を経て抜き出し口51より芳香族ポリカーボネートを抜き出した。安定運転到達後に抜き出し口51から排出された芳香族ポリカーボネートは、数平均分子量8500、全末端基中に占める水酸基末端比率は27モル%であった。

【0044】その後、フィルター52を未使用側のフィルターに切り替えて連続製造を継続した。切り替え前に予め、フィルター内の洗浄を水酸化ナトリウム500ppbを含有するフェノールをフィルター内に張り込むことで行った。該フェノールを排出後、フィルターを切り替えて貯槽10から原料の供給を開始した。その後も、抜き出し口51からは安定的に数平均分子量8500、全末端基中に占める水酸基末端比率は27モル%のポリカーボネートが排出された。

【0045】

【比較例1】切り替えるフィルターの洗浄を全く実施しない以外は、実施例1と全く同様にして芳香族ポリカーボネートを製造した。フィルターの切り替え直後から、攪拌槽型第1重合器17の液面が激しく変動するトラブルが発生した。その後、抜き出し口51から排出される芳香族ポリカーボネートの数平均分子量が4800迄低下し、全末端基中に占める水酸基末端比率は73%まで上昇した。抜き出し口51から排出される芳香族ポリカーボネートが、安定時の分子量と末端基比率に復帰するまでのに24時間がかかり、大幅な損失となった。

【0046】

【比較例2】切り替えるフィルターの洗浄を塩基性化合物を含有しないフェノールで実施する以外は、実施例1と全く同様にして芳香族ポリカーボネートを製造した。

フィルターの切り替え直後から、攪拌槽型第1重合器17の液面が激しく変動するトラブルが発生した。その後、抜き出し口51から排出される芳香族ポリカーボネートの数平均分子量が4900迄低下し、全末端基中に占める水酸基末端比率は72%まで上昇した。抜き出し口51から排出される芳香族ポリカーボネートが、安定時の分子量と末端基比率に復帰するまでのに24時間がかかり、大幅な損失となった。

【0047】

【実施例2】切り替えるフィルターの洗浄を、貯槽10から移送された数平均分子量が360の溶融混合体でフィルター内を充填させて24時間放置することで行う以外は、実施例1と全く同様にして芳香族ポリカーボネートを製造した。該溶融混合体は芳香族ヒドロキシ化合物としてフェノールを36%、塩基性化合物として水酸化ナトリウムを88ppb含有していた。フィルターを切り替え後、抜き出し口51から排出される芳香族ポリカーボネートの数平均分子量と末端基比率の変動は発生せず、数平均分子量8500、全末端基中に占める水酸基末端比率は27モル%のポリカーボネートが安定的に得られた。

【0048】

【比較例3】切り替えるフィルターの洗浄を、塩基性化合物として水酸化カリウム20ppmを含有するフェノールで実施する以外は、実施例1と全く同様にして芳香族ポリカーボネートを製造した。フィルターの切り替え直後から、攪拌槽型第1重合器17の液面の液面変動は見られなかった。しかし、その後、抜き出し口51から排出される芳香族ポリカーボネートの数平均分子量が9200迄上昇し、全末端基中に占める水酸基末端比率は23%まで低下した。抜き出し口51から排出される芳香族ポリカーボネートが、安定時の分子量と末端基比率

に復帰するまでのに30時間がかかり、大幅な損失となった。

【0049】

【発明の効果】上記例に示したように、溶融重縮合法により芳香族ポリカーボネートを製造工程でのフィルター交換時に発生する、芳香族ポリカーボネートの末端基比率変動や不安定運転による製品ロスを無くすることができた。

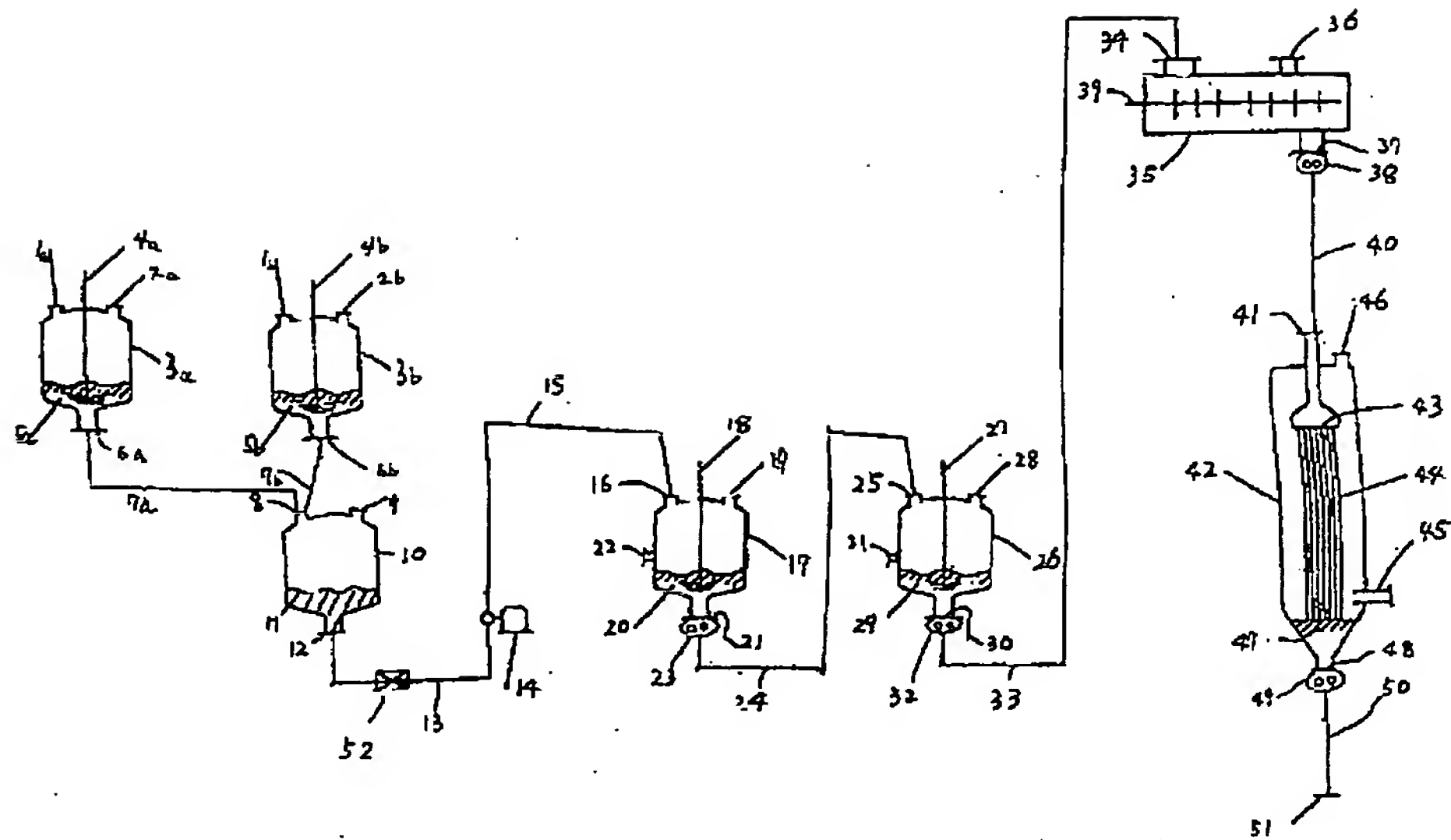
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のプロセスの一例を示す模式図である。

【符号の説明】

1a, 1b 原料供給口
 2a, 2b, 9, 19, 28, 36, 46 ベント口
 3a, 3b 原料溶解混合槽
 4a, 4b, 18, 27, 39 攪拌軸
 5a, 5b, 11, 20, 29, 47 溶融ポリマー
 6a, 6b, 12, 21, 30, 37, 48 排出口
 7a, 7b, 13, 15, 24, 33, 40, 50 移送配管
 8, 16, 25, 34, 41 供給口
 10 貯槽
 14, 23, 32, 38, 49 移送ポンプ
 17 攪拌槽型第1重合器
 22, 31, 45 ガス供給口
 26 攪拌槽型第2重合器
 35 横型二軸攪拌型重合器
 42 ワイヤ付多孔板型重合器
 43 多孔板
 44 ワイヤ
 51 製品排出口
 52 フィルター

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J029 AA09 AB05 AC01 AD01 AD03
BB09A BB12A BB12C BB13A
BD09A BD09C BE05A BE07
BF14A BG08Y BH01 BH02
DA10 DB07 DB11 DB13 HA01
HC05A HC05B JA061 JA091
JA121 JA291 JA301 JB131
JB171 JB201 JC091 JC711
JC731 JF021 JF031 JF131
JF141 JF181 JF321 JF331
JF361 JF371 JF381 JF471
JF541 KE02 KJ06 LA01
LA05 LB06